

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

## IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

11000 U.S. PTO  
09/982108  
01/19/01

PATENT

Atty Dkt No.  
32301W217

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: Peter KORL and Bernhard MAURER

Serial No.: New

Examiner: To Be Assigned

Filed: October 19, 2001 (Herewith)

Group Art Unit: To Be Assigned

For: CONTINUOUS HYDROGENATION PROCESS

CLAIM FOR FOREIGN PRIORITY

Assistant Commissioner for Patents

Washington, D.C. 20231

Sir:

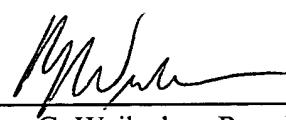
Under the provisions of Section 119 of 35 U.S.C., Applicants hereby claim the benefit of German application No. 100 52 323.4 filed in Germany on October 21, 2000, relating to the above-identified United States patent application.

In support of Applicants' claim for priority, a certified copy of said German application is attached hereto.

Respectfully submitted,

SMITH, GAMBRELL & RUSSELL, L.L.P.

By

  
Robert G. Weilacher, Reg. No. 20,531  
1850 M Street, N.W., Suite 800  
Washington, D.C. 20036  
Telephone: (202) 659-2811  
Facsimile: (202) 263-4329

October 19, 2001

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



J1000 U.S. PRO  
09/982108  
10/19/01

## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 100 52 323.4  
Anmeldetag: 21. Oktober 2000  
Anmelder/Inhaber: Degussa AG,  
Düsseldorf/DE  
Erstanmelder: Degussa-Hüls Aktiengesellschaft,  
Frankfurt am Main/DE  
Bezeichnung: Kontinuierliches Verfahren zur Hydrierung  
IPC: C 01 B, C 07 C, C 07 B

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 02. August 2001  
Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Jerofsky

### Kontinuierliches Verfahren zur Hydrierung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein kontinuierliches Verfahren zur katalytischen Hydrierung, bei der der im Reaktionsgemisch suspendierte Hydrierkatalysator im Kreislauf geführt wird. Dieses Verfahren ist insbesondere für den Hydrierungsschritt im Anthrachinonverfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxid geeignet.

Bei bekannten Hydrierungsverfahren wird der Katalysator im allgemeinen als Festbett-, als Träger- oder Suspensionskatalysator eingesetzt.

Beim Festbettreaktor ist der Katalysator auf einem Träger aufgebracht. Ein großer Nachteil dieses Reaktortypes ist der langsame Transfer des gasförmigen Wasserstoffs in die Lösung und weiter zur Katalysatoroberfläche.

Es wurden verschiedene Möglichkeiten vorgeschlagen, den Wasserstoff rascher in Lösung zu bringen. US-Patent 2 837 411 beschreibt das Sättigen der Lösung mit Wasserstoff vor der Hydrierung in einem separaten Tank. Erhebliche Investitionskosten und die Tatsache, dass nur ein Bruchteil des in der Reaktion benötigten Wasserstoffs in Lösung gebracht werden können, machen diesen Weg unattraktiv.

Auch die Vorvermischung des Wasserstoffs mit zu hydrierender Lösung mittels eines statischen Mischers wie im US-Patent 4 428 922 beschrieben, führt nur zu einer geringfügigen Verbesserung, da die Wasserstoffbläschen beim Kontakt mit den Einbauten des Reaktors koaleszieren.

Bei Verwendung eines Träger- oder Suspensionskatalysators wie in EP-A-111 133 beschrieben, treten diese Nachteile nicht auf.

In EP-A-111 133 wird gezeigt, dass sich in einem kontinuierlichen Gleichstromverfahren zur katalytischen Hydrierung zur Herstellung von Wasserstoffperoxid im sogenannten

Anthrachinonverfahren die Effizienz der Hydrierung erhöhen lässt, wenn diese in einem Schlaufenreaktor bei Strömungsgeschwindigkeiten von mehr als 3 m/s, bevorzugt 4 - 7 m/s, durchgeführt wird. Die Strömungsgeschwindigkeit ist so gewählt, daß die Phasengrenzfläche gasförmig/flüssig so bleibt, wie sie am Anfang des Reaktors erzeugt wird. Durch dies wird gewährleistet, daß sich der Wasserstoff entlang der Reaktionsstrecke vollständig umsetzen kann und es zu keinerlei Trennungen zwischen Gas- und Flüssigphase kommt.

10 Nachteilig bei diesem in EP-A-111 133 beschriebenen Verfahren ist, dass die Mischorgane für die zu hydrierende Substanz und den Wasserstoff, insbesondere dann, wenn Rohrreaktoren bei den angegebenen hohen Umwälzflüssen und Umwälzgeschwindigkeiten zu betreiben sind, zu hohen Druckverlusten führen und deshalb ein höherer Energieeintrag notwendig ist.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es deshalb, die Effizienz eines Hydrierverfahrens, bei der ein Reaktionsgemisch, das die zu hydrierende Substanz, das Hydrierungsprodukt, Wasserstoff und den im Reaktionsgemisch suspendierten Katalysator enthält, im Kreislauf geführt wird, ein Teil des Hydrierungsproduktes dem Reaktor entnommen wird und die zu hydrierende Substanz und Wasserstoff der Reaktion zugeführt wird, zu erhöhen.

25 Die Aufgabe wird dadurch gelöst, dass die zu hydrierende Substanz, das Hydrierungsprodukt, Wasserstoff und der im Reaktionsgemisch suspendierte Hydriertkatalysator in einem Reaktor im Kreislauf geführt werden, ein Teil des Hydrierungsproduktes dem Reaktor entnommen wird, und die zu hydrierende Substanz und der Wasserstoff dem Reaktor zugeführt werden, wobei die zu hydrierende Substanz und der Wasserstoff vor dem Eintritt in den Reaktor vermischt werden.

Dadurch vermindert sich der Druckverlust im Hydrierreaktor ganz wesentlich, was zu einer Reduzierung der Energiekosten

führt. Bzw. kann bei konstanter Drehzahl der Umlaufpumpe die Gesamtumwälzmenge gesteigert werden, was zu einer höheren Geschwindigkeit und Raum-Zeit-Ausbeute und damit letztlich zu einer Kapazitätserhöhung führt.

5 Dieses Ergebnis war für den oben beschriebenen Hydrierreaktor bei dem der größte Teil des Reaktionsgemisches im Kreislauf geführt wird, und nur ein kleiner Teil dem Reaktor entnommen und entsprechend die Menge an zu hydrierender Substanz und des Wasserstoffes, die dem Reaktor zugeführt  
10 wird, im Vergleich zu der Menge des im Kreis geführten Reaktionsgemisches gering ist, überraschend.

Wie in EP-A-111 133 ausgeführt, ist der Umsatz im oben beschriebenen Reaktortyp dann am größten, wenn die erzeugte Phasengrenzfläche gas/flüssig entlang der Reaktionsstrecke  
15 erhalten bleibt. Dies ist dann der Fall, wenn die Vermischung von Gas- und Flüssigphase bei Strömungsgeschwindigkeiten von mindestens 3 m/s stattfindet. Ausserhalb des Hydrierreaktors sind die Strömungsgeschwindigkeiten deutlich kleiner als 3 m/s. In Folge sollte erwartet werden,  
20 dass keine Übertragung der Feinverteilung in den Reaktor erfolgen sollte und damit ein verringelter Umsatz einhergehen. Dennoch zeigte es sich nun, dass auch bei einer Vorvermischung von Gas- und Flüssigphase vor dem Hydrierreaktor der Umsatz nicht verringert wird.  
25 Das erfindungsgemäße Verfahren der Vermischung von zu hydrierender Substanz und Wasserstoff kann vorzugsweise so ausgeführt werden, dass die im Mischorgan erzeugten Gasblasen einen maximalen Durchmesser von 2,5mm, besonders bevorzugt von kleiner als 1,5 mm, haben, um einen schnellen  
30 Transfer in die Flüssigphase zu ermöglichen.

Mögliche Mischorgane, mit denen diese Gasblasengröße erreicht werden kann, sind zum Beispiel Siebplatten, Fritten, Düsen oder statische Mischer.

Besonders geeignet für das erfindungsgemäße Verfahren ist eine Venturi-Düse. Diese bekannte Vorrichtung hat, verglichen mit anderen Mischorganen, einen niedrigen Druckverlust und ist weitestgehend wartungsfrei. In Abhängigkeit von der 5 eingetragenen Energie und dem Volumenstrom wird die Nennweite der Kehle so eingestellt, dass der maximale Gasblasdurchmesser 2,5 mm nicht übersteigt.

Neben der Blasengröße ist auch die Stabilität der Blasen von Bedeutung. Es soll verhindert werden, dass die Blasen 10 koaleszieren und es dadurch zu keiner ausreichenden Verteilung des Wasserstoffes in der Flüssigphase kommt.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es daher, die Hydrierung in einem koaleszenzgehemmten System durchzuführen. Unter koaleszenzgehemmten Systemen sind solche Gas/Flüssigsysteme zu verstehen, in denen die Gasblasen, wenn keine äußere Einwirkung vorliegt, ihre Größe beibehalten. Verantwortlich hierfür sind grenzflächenbeeinflussende Werte der Flüssigkeit, wie Zähigkeit und spezifische Oberflächenspannung, so wie die 20 Art des Gases.

Wie in EP-A-221 931 beschrieben, erfüllen die im AO-Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxid eingesetzten Arbeitslösungen als Flüssigphase die Bedingungen für ein koaleszenzgehemmtes System dann, wenn der Summenquotient aller Grenzflächenspannungen der beteiligten Komponenten mindestens 16 mN/m erreicht, bevorzugt sind 17 bis 25 mN/m.

Als Gasphase wird in EP-A-221 931 Sauerstoff oder ein Sauerstoff/Stickstoffgemisch beschrieben. Durch einen einfachen Versuch lässt sich auch zeigen, dass Arbeitslösungen und Wasserstoff bzw. ein wasserstoffhaltendes Gas ein koaleszenzgehemmtes System ausbilden, wenn die oben angegebene Bedingung für den Summenquotienten aller Grenzflächenspannungen der beteiligten Komponenten erfüllt ist. Somit

kann bei entsprechender Wahl der Bestandteile des Reaktionssystems und ihrer relativen Mengen sichergestellt werden, daß bei der Vorvermischung von Wasserstoff und Arbeitslösung ein koaleszenzgehemmtes System entsteht und als  
5 solches in den Hydrierreaktor gelangt.

Um eine möglichst quantitative Hydrierung zu erzielen, soll der Gasanteil der Vorvermischung aus Wasserstoff und zu hydrierender Substanz bei über 30 Vol%, bevorzugt bei über 40 Vol% liegen. Besonders bevorzugt ist der Bereich zwischen 10 60 und 80 Vol.%.

Die Aufrechterhaltung eines koaleszenzgehemmten Systems während des Verlaufes der Reaktion wird durch Hydrierreaktoren, die frei von Einbauten sind, die erfahrungsgemäß zu einer Koaleszenz der Gasbläschen führen, begünstigt.

15 Besonders geeignete Reaktortypen, deren Reaktionsraum, abgesehen vom Verteilerorgan, frei von Einbauten mit Gaszer teilungsfunktion ist, sind insbesondere Rührkessel, Gas Lift-Reaktoren, Schwebebettreaktoren, oder Schlaufenreaktoren zur Hydrierung im AO-Prozeß zur Herstellung von Wasserstoffperoxid.  
20

Das erfundungsgemäße Verfahren ist besonders im oben genannten Prozeß geeignet zur katalytischen Hydrierung von substituierten Anthrachinonen bzw. Gemischen aus substituierten Anthrachinonen,

25 deren teil-kernhydrierten alpha- und beta-Tetrahydroderivaten und

Mischungen aus a) und b)

zu den entsprechenden Anthrahydrochinonen und Tetrahydroanthrahydrochinonen.

30 Verwendung finden vor allem 2-Alkyl-substituierte Anthrachinone, deren Alkylrest 1 bis 8 C-Atome enthalten kann und

der linear oder verzweigt sein kann. Beispiele hierfür sind 2-Ethyl-, 2-Amyl- und 2-tert.-Butyl-anthrachinon sowie deren Tetrahydroderivate.

Weitere Verbindungen die vorteilhafter Weise nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hydriert werden können, sind Olefine, aromatische und heteroaromatische Ringe, Carbonylverbindungen und Nitrile.

Die zu hydrierende Substanz kann als solche oder in Lösung eingebracht wird. Anthrachinone werden bevorzugt in einem Lösungsmittelgemisch, enthaltend einen Chinonlöser und einen Hydrochinonlöser, gelöst.

Bekannte Chinonlöser sind Benzol, tert-Butylbenzol, tert-Butyltoluol, Trimethylbenzol, polyalkylierte Benzole und Methylnaphthalin.

15 Bekannte Hydrochinonlöser sind Alkylphosphate, Alkylphosphonate, Nonylalcohole, Alkylcyclohexanolester, N,N-Dialkylcarbonamide, Tetraalkylharnstoffe, N-Alkyl-2-pyrrolidone.

Die erfindungsgemäße Vorvermischung von Wasserstoff und Flüssigphase wird bevorzugt bei der katalytischen Hydrierung von substituierten Anthrachinonen im AO-Verfahren im beschriebenen, einbautenfreien Reaktortyp ausgeführt. Dabei wird die zu hydrierende Substanz, das Hydrierungsprodukt, Wasserstoff und der im Reaktionsgemisch suspendierte Katalysator, im Kreislauf geführt, ein Teil des Hydrierungsproduktes dem Reaktor entnommen und die zu hydrierende Substanz und Wasserstoff der Reaktion zugeführt.

Der entnommene Teil, der das hydrierte Produkt enthält, wird in einem nachgeschalteten Reaktionsschritt oxidiert, wobei Wasserstoffperoxid entsteht und die zu hydrierende Substanz wieder zurückgebildet wird. Das Wasserstoffperoxid wird anschließend extrahiert und die zu hydrierende Substanz wird wieder zurück zur Hydrierung geführt.

In Fig. 1 ist eine mögliche Ausführungsform eines Hydrierreaktors mit Vorvermischung des Wasserstoffes gezeigt.

Das Dreiphasengemisch 9, enthaltend eine Lösung mit der zu hydrierenden und bereits hydrierte Substanz, Wasserstoff  
5 und den suspendierten Hydrierkatalysator, wird, ausgehend von einer Pumpenvorlage 4, über die Leitung 4a, mittels einer Umwälzpumpe 5, durch den Schlaufenreaktor 3 im Kreis geführt. Ein Teilstrom dieser Lösung wird über die Leitung 5a durch ein Filterorgan 6 geleitet. Dort wird dieser Strom  
10 erneut geteilt: Katalysatorhaltige Lösung wird über die Leitung 6a zurück zum Schlaufenreaktor 3 geführt, während der katalysatorfreie Produktstrom 7 dem Kreislauf entnommen wird und bei der Einleitstelle 8 durch frische katalysator-  
15 freie Lösung 9a, enthaltend die zu hydrierende Substanz, ergänzt wird.

Im erfindungsgemäßen Verfahren wird der Wasserstoff 1 in der bevorzugt als Venturi-Düse ausgelegten Gaseinleitstelle 2 in die katalysatorfreie Flüssigphase 9a dispergiert und erst dann mit den katalysatorhaltigen Teilströmen 4a und 6a vereinigt.  
20

Betriebsversuche in einer AO-Großanlage haben gezeigt, dass der Druckverlust eines Hydrierreaktors wesentlich gesenkt oder, bei konstanter Drehzahl der Umwälzpumpe, die Gesamtumwälzmenge um ca. 30% gesteigert werden konnte. Infolge  
25 der erhöhten Umwälzmenge stellte sich ein höheres Katalysator-Konzentrationsprofil ein, so dass die Reaktorkapazität um ca. 15% gesteigert werden konnte.

Wahlweise kann durch Reduzierung der Drehzahl der Umwälzpumpe, falls eine Kapazitätserhöhung nicht beabsichtigt  
30 ist, eine Energieeinsparung von ca. 40% errechnet werden.

## Patentansprüche

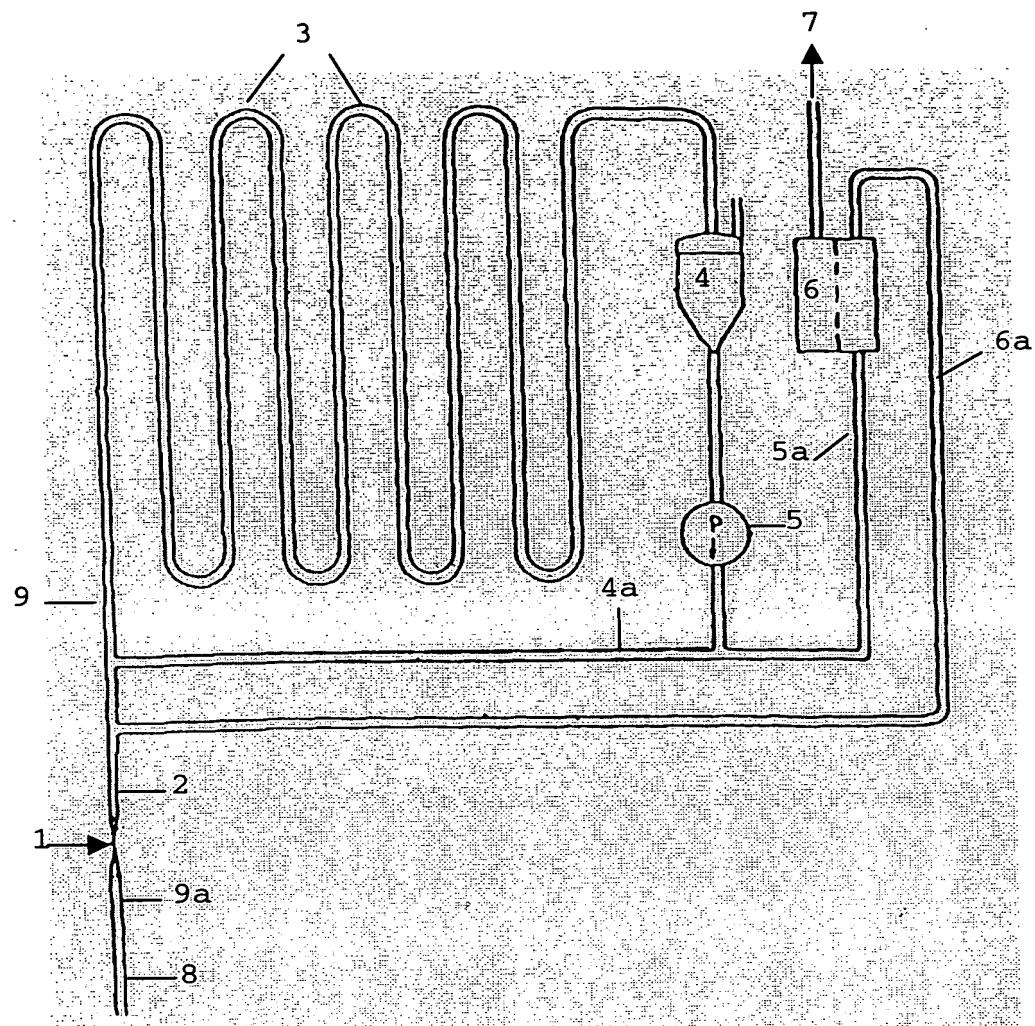
1. Kontinuierliches Verfahren zur katalytischen Hydrierung, bei der ein Reaktionsgemisch, das die zu hydrierende Substanz, das Hydrierungsprodukt, Wasserstoff und den im Reaktionsgemisch suspendierten Hydrierkatalysator enthält, in einem Reaktor im Kreislauf geführt wird, ein Teil des Hydrierungsproduktes dem Reaktor entnommen wird, und die zu hydrierende Substanz und Wasserstoff dem Reaktor zugeführt wird, dadurch gekennzeichnet, dass die zu hydrierende Substanz und der Wasserstoff vor dem Eintritt in den Reaktor vermischt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Vermischung von zu hydrierender Substanz und Wasserstoff so ausgeführt wird, dass der Durchmesser der erzeugten Gasblasen maximal 2,5 mm, bevorzugt kleiner als 1,5 mm, ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Mischorgan eine Venturi-Düse, eine Siebplatte oder Fritte Verwendung findet.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-3, dadurch gekennzeichnet, dass das System, enthaltend die zu hydrierende Substanz und Wasserstoff, koaleszenzgehemmt ist.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man als koaleszenzgehemmte Systeme solche einsetzt, deren Summenquotient aller spezifischen Grenzflächenspannungen der am System beteiligten Komponenten mindestens einen Wert von 16 mN/m erreicht.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-5, dadurch gekennzeichnet, dass das Gemisch aus Wasserstoff und zu hydrierender Substanz einen Gasanteil von 40 Vol% bis 80 Vol.% besitzt.

7. Verfahren nach nach einem der Ansprüche 1-6, dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktor frei von Einbauten ist.
8. Verfahren nach nach einem der Ansprüche 1-7, dadurch gekennzeichnet, dass als Reaktor ein Rührkessel, ein Gas-Liftreaktor, ein Schwebebettreaktor oder ein Schlaufenreaktor Verwendung finden.  
5
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-8, dadurch gekennzeichnet, dass die zu hydrierende Substanz ein substituiertes Anthra-chinon oder ein Gemisch von substituierten Anthrachinonen und/oder deren kernhydrierten Tetrahydroderivaten ist.  
10
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-9, dadurch gekennzeichnet, dass die zu hydrierende Substanz als solche oder in Lösung eingebracht wird.  
15
11. Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxid nach dem Anthrachinon-Kreisprozess, umfassend eine katalytische Hydrierung eine Oxidation der hydrierten Arbeitslösung mit Sauerstoff oder einem Sauerstoff enthaltenden Gas, wobei Wasserstoffperoxid und substituiertes Anthrachinon bzw. dessen kernhydriertes Tetrahydro-anthrachinon enthaltendes Gemisch erhalten wird und eine Extraktion des Wasserstoffperoxides aus dem Gemisch erhalten nach der Oxidation, dadurch gekennzeichnet,  
20
- 25 dass die Hydrierung gemäß der Ansprüche 9 oder 10 durchgeführt wird.

## Zusammenfassung

**Konsttinuierliches Verfahren zur Hydrierung**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein kontinuierliches Verfahren zur katalytischen Hydrierung, bei der ein Reaktionsgemisch, das die zu hydrierende Substanz, das Hydrierungsprodukt, Wasserstoff und den im Reaktionsgemisch suspendierten Hydrierkatalysator enthält, in einem Reaktor im Kreislauf geführt wird, ein Teil des Hydrierungsproduktes dem Reaktor entnommen wird, und die zu hydrierende Substanz und Wasserstoff der Reaktion zugeführt wird. Dabei wird die zu hydrierende Substanz und der Wasserstoff vor dem Eintritt in den Reaktor vermischt. Als Mischorgan eignet sich besonders eine Venturi-Düse.



Figur 1